(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 953456 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 953456

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F 4/642
C08F 10/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.07.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.07.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.03.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

13.09.1994 US 305243

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Phillips Petroleum Company,** Fifth and Keeler, Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Welch, Bruce M.,** Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Geerts, Rolf Leonard,** Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Palackal, Syriac J.,** Bartlesville, OK 74006, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • **Pettijohn, Ted M.,** Marshall, TX 75670-5800, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Katalyyttijärjestelmiä sekä menetelmä laajan molekyylipainoalueen omaavan polyolefiinin valmistamiseksi

Katalytsystemer och förfarande för framställning av polyolefin med omfattande molekylvikt

Katalyyttisysteemejä ja menetelmä leveän moolimassajakatuman polyolefiinin valmistamiseksi - Katalytsystem och process att producera polyolefin med vid molmassa fördelnng

Tämä patenttihakemus on osittain jatkoa U.S. patenttihakemukselle sarjanumero 08/226 600, jätetty 12. huhtikuuta 1994, joka oli osittain jatkoa ratkaisemattomalle U.S. patenttihakemukselle sarjanumero 08/192 223, jätetty 3. helmikuuta 1994, joka oli osittain jatkoa ratkaisemattomalle U.S. patenttihakemukselle sarjanumero 07/734 853, jätetty 23. heinäkuuta 1991. Kaikkien näiden patenttihakemusten paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen.

Esillä oleva keksintö koskee olefiinien polymerointia. Tarkemmin sanoen esillä oleva keksintö koskee olefiinien polymerointia käyttäen metalloseenikatalyyttisysteemejä. Vielä tarkemmin esillä oleva keksintö koskee metalloseenikatalyyttisysteemejä ja menetelmiä, jotka soveltuvat hyödyllisten polyolefiinien valmistukseen, joilla on levennetyt moolimassajakautumat.

Eräs monien metalloseenikatalyyttien ainutlaatuisista piirteistä on, että ne pyrkivät tuottamaan polyolefiineja, joilla on kapeat moolimassajakautumat. Vaikka kapealla moolimassajakautumalla on etuja joissakin sovellutuksissa, muihin sovellutuksiin tarvitaan usein polyolefiinituote, jolla on leveämpi moolimassajakautuma. Esimerkiksi vaikka kapean moolimassajakautuman polymeerit ovat usein sopivia ruiskuvaluun ja mahdollisesti kuitujen valmistukseen, muiden sovellutusten, kuten lämpömuovauksen, suulakepuristuksen, puhallusmuovauksen ja vaahtojen tai kalvon valmistuksen on havaittu toimivan paremmin polymeereilla, joilla on leveämpi moolimassajakautuma.

Aikaisemmin on esiintynyt patentteja, joissa ehdotetaan me-

talloseenien seoksen käyttöä polymeerien valmistukseen, joilla on levennetyt moolimassajakautumat. Esimerkkejä näistä patenteista ovat U.S. patentit nrot 4 530 914 ja 4 937 299. Vaikka ainakin näissä kahdessa patentissa ehdotetaan, että suurta joukkoa metalloseenien seoksia voitaisiin käyttää levennetyn moolimassajakautuman aikaansaamisessa, näiden patenttien kaikkiin esimerkkeihin liittyy sillastamattomien metalloseenien käyttö. Tämän hakemuksen tekijöiden viimeaikaiset tutkimukset ovat paljastaneet, että monet sillastamattomat metalloseenit ovat erityisen herkkiä vedyn läsnäololle. Näin ollen vaikka jotkut sillastamattomien metalloseenien yhdistelmät saavat aikaan levennetyn moolimassajakautuman, kun niitä käytetään vedyn läsnäollessa, ne tuottavat polymeereja, joilla on niin alhainen moolimassa, etteivät ne soveltuisi moniin sovellutuksiin.

Esillä olevan keksinnön eräänä tavoitteena on saada aikaan sekoitettu metalloseenikatalyyttisysteemi, joka kykenee tuottamaan leveitä moolimassajakautumia laajalla polymerointiolosuhteiden alueella mukaanluettuna polymeroinnit, joissa käytetään laajaa vetypitoisuuksien aluetta. Erityisen edulliset toteutusmuodot tuottavat polymeerituotteita, joiden moolimassajakautuma on yli 8 ja vielä edullisemmin yli 30.

Esillä olevan keksinnön toisen kohdan mukaisesti aikaansaadaan katalyyttisysteemejä, jotka kykenevät tuottamaan epätavallisia kopolymeereja, joissa komonomeeriliitännäinen on liitetty pääasiassa moolimassajakautuman korkean moolimassan päähän.

Vielä muun esillä olevan keksinnön kohdan mukaisesti aikaansaadaan katalyyttisysteemejä, jotka kykenevät aikaansaamaan leveän moolimassajakautuman eteenikopolymeereja, joilla on suuri ympäristön aiheuttaman jännityssäröilyn vastustuskyky.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti aikaansaadaan katalyyt-

tisysteemi, joka soveltuu sellaisen polyolefiinin valmistukseen, jolla on leveä moolimassajakautuma, ts. jonka M_w/M_n on yli 3, olefiinista tai olefiinien seoksesta. Tämän keksinnön katalyyttisysteemi sisältää (1) ainakin ensimmäistä ja toista eri metalloseenia, joille on tunnusomaista, että ensimmäinen metalloseeni on sillastettu metalloseeni, joka sisältää fluorenyyliryhmän, ja mainittu toinen metalloseeni on sillastamaton metalloseeni ja se, että jos ensimmäistä metalloseenia käytetään ainoana metalloseenina, se aikaansaa korkeamman moolimassan kuin mainittu toinen metalloseeni aikaansaisi, jos sitä kätettäisiin ainoana metalloseenina samoissa polymerointiolosuhteissa, ja (2) metalloseeneille sopivaa kokatalyyttiä.

Samoin esillä olevan keksinnön mukaisesti aikaansaadaan menetelmä polyolefiinin valmistamiseksi, jossa menetelmässä saatetaan ainakin yksi olefiini sopivissa polymerointiolosuhteissa kosketukseen tämän keksinnön katalyyttisysteemin kanssa.

Vielä muuna esillä olevan keksinnön kohtana ovat ne polymeerit, jotka on tuotettu polymeroimalla olefiinia käyttäen tämän keksinnön katalyyttisysteemiä.

Sanonta "sillastettu metalloseeni" viittaa tässä käytettynä metalloseeniin, jossa kaksi syklopentadienyylityyppistä ryhmää on yhdistetty sillan muodostavalla rakenteella. Syklopentadienyylityyppiset ryhmät viittaavat orgaanisiin ryhmiin, jotka sisältävät syklopentadienyylirakenteen, kuten syklopentadienyyli-, fluorenyyli-, indenyyli-, tetrahydroindenyyli-, bentsofluorenyyli-, oktahydrofluorenyyliryhmän ja niiden substituoidut muunnokset. Esillä olevassa keksinnössä käytetyt sillastetut metalloseenit ovat fluorenyyliryhmän sisältäviä metalloseeneja. Ellei toisaalla erityisesti muuta mainita fluorenyyliryhmän sitominen siltaan tapahtuu fluorenyyliryhmän 9-aseman kautta. Tällaisiin fluorenyyliryhmän sisältäviin

metalloseeneihin kuuluvat yhdisteet, joilla on kaava (Z)-R'-(Z')MeQ_k, jossa R' on orgaaninen ryhmä, joka yhdistää ryhmät Z ja Z', Z on substituoitu tai substituoimaton fluorenyyliradikaali, Z' on substituoitu tai substituoimaton fluorenyyliradikaali, substituoitu tai substituoimaton indenyyliradikaali, substituoitu tai substituoimaton syklopentadienyyliradikaali, tetrahydroindenyyliradikaali tai oktahydrofluorenyyliradikaali. Radikaaleissa Z ja Z' olevat substituentit voidaan valita yleisesti mistä tahansa substituenteista, jotka eivät estä metalloseenin toivottua aktiivisuutta. Me on siirtymämetalli, joka on valittu jaksollisen järjestelmän ryhmien IVB, VB tai VIB alkuaineista. Jokainen Q-radikaali voi olla sama tai erilainen ja se voi olla valittu yksiarvoisesta ryhmästä, johon kuuluvat vetyatomi, halogeeniatomit, 1 - 20 hiiliatomia sisältävät hydrokarbyyliryhmät, 1 - 20 hiiliatomia sisältävät alkoksiryhmät, aminoryhmät, jotka voi olla substituoitu korkeintaan kahdella 1 - 20 hiiltä sisältävällä hydrokarbyyliryhmällä tai substituoimaton, fosforia sisältävät hydrokarbyyliryhmät, joissa on 1 - 20 hiiliatomia ja piitä sisältävät hydrokarbyyliryhmät, joissa on 1 - 20 hiiltä, ja alumiinia sisältävät hydrokarbyyliryhmät, joissa on 1 - 20 hiiliatomia. Edullisemmissa toteutusmodoissa sekä Z että Z' ovat sitoutuneet Me-metalliin. Tästä käytetään usein nimitystä kerrossitoutuminen.

Eräitä esimerkkejä sillan muodostavista ryhmistä ovat hydrokarbyylialkyleeniradikaalit, kaksiarvoiset dihydrokarbyyligermaniumradikaalit, kaksiarvoiset dihydrokarbyylisilyyliradikaalit, kaksiarvoiset hydrokarbyylifosfiiniradikaalit, kaksiarvoiset hydrokarbyyliamiiniradikaalit, ja kaksiarvoiset dihydrokarbyylitinaradikaalit. Vielä muita esimerkkejä on esitetty U.S. patentissa nro 5 087 677, palsta 5, rivit 10 - 45. Vielä muita on paljastettu U.S. patentissa nro 4 975 403, palsta 4, rivit 15 - 26 ja U.S. patentissa nro 5 132 381, palsta 2, rivit 41 - 65.

Lukuisia esimerkkejä tällaisista sillastetuista, fluorenyyliryhmän sisältävistä metalloseeneista ja menetelmistä niiden valmistamiseksi on paljastettu julkaistussa eurooppalaisessa patenttihakemuksessa nro 524 624. Eräitä tyypillisiä esimerkkejä kerrossitoutuneista, sillastetuista, fluorenyyliryhmän sisältävistä metalloseeneista, joissa Me on sirkonium ja jokainen Q on kloridiryhmä, ovat:

1) 1-(fluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

2) 1-(fluorenyyli)-1-(indenyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

3) 1-(2,7-di-t-butyylifluorenyyli)-1,1-(dimetyyli)-1-(syklopentadienyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

4) 1-(2,7-di-bromifluorenyyli)-1,1-(dimetyyli)-1-(syklopentadienyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

5) 1-(2,7-dimetyylifluorenyyli)-1,1-(dimetyyli)-1-(syklopentadienyyli)metaanisirkoniumdikloridi),

6) 1-(2,7-difenyylifluorenyyli)-1,1-(dimetyyli)-1-(syklopentadienyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

7) 1-(2,7-difenyylifluorenyyli)-1,1-(difenyyli)-1-(syklopentadienyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

8) 5-(fluorenyyli)-5-(syklopentadienyyli)-1-hekseenisirkoniumdikloridi,

9) 1-(2,7-di-t-butyylifluorenyyli)-1,1-(difenyyli)-1-(syklopentadienyyli)metaanisirkoniumdikloridi;

10) 1-(fluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1-(n-butyyli)-1-(metyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

11) 1-(2,7-dikloorifluorenyyli)-1,1-(difenyyli)-1-(syklopentadienyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

12) 1-(fluorenyyli-1-(syklopentadienyyli)syklopentaanisirkoniumdikloridi,

13) 1-(fluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1-(3-sykloheksenyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

14) 1-(fluorenyyli)-1-(2-allyylisyklopentadienyyli)-1,1-(dimetyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

15) 1-(2,7-dimetyylivinyylifluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1,1-(dimetyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

16) 1-(fluorenyyli)-1-(2-trimetyylisilyylisyklopentadienyyli)-1,1-(dimetyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

17) 1-(fluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1-(para-metoksifenyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

18) bis(1-metyylifluorenyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

19) 1-(fluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1-(fenyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

20) 7-(fluorenyyli)-2-(syklopentadienyyli)-(adamantyyli)sirkoniumdikloridi,

21) 1-(2,7-dimesityylifluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1,1-(dimetyyli)metaanisirkoniumdikloridi;

22) 1-(2-fenyylifluorenyyli)-1,1-(dimetyyli)-1-(syklopentadienyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

23) 1-(2,7-dimetoksifluorenyyli)-1,1-(difenyyli)-1-(syklopen-

tadienyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

24) 1-(2,7-dimesityylifluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)syklopentaanisirkoniumdikloridi,

25) 1-(2,7-difenyylifluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1-(fenyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

26) 1-(3,4-dimetyylifluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1-(fenyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

27) 1-(fluorenyyli)-2-(indenyyli)etaanisirkoniumdikloridi, tunnetaan myös nimellä 1-(fluorenyyli)-2-(indenyyli)etyleenisirkoniumdiloridi,

28) 1-(4-metyylifluorenyyli)-1-(1-metyylifluorenyyli)etaanisirkoniumdikloridi,

29) 1-(fluorenyyli)-2-(syklopentadienyyli)etaanisirkoniumdikloridi,

30) 1-(fluorenyyli)-3-(syklopentadienyyli)propaanisirkoniumdikloridi,

31) 1-(fluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1,1-(difenyyli)germanyylisirkoniumdikloridi,

32) 1-(fluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1,1-(dimetyyli)silyleenisirkoniumdikloridi,

33) 1,1-bis(fluorenyyli)-1,1-(dimetyyli)-silyleenisirkoniumdikloridi, josta käytetään toisinaan myös nimitystä bis(fluorenyyli)-dimetyylisilyylisirkoniumdikloridi tai bis(fluorenyyli)(dimetyyli)silaanisirkoniumdikloridi,

34) 1-(fluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1-(metyyli)-alu-

miinisirkoniumdikloridi,

35) bis(1-metyylifluorenyyli)-(dimetyyli)tinasirkoniumdikloridi,

36) bis(1-metyylifluorenyyli)-(difenyyli)tinasirkoniumdikloridi,

37) bis(1-metyylifluorenyyli)-(dimetyyli)silyleenisirkoniumdikloridi,

38) 1,2-di(3,4-bentsofluorenyyli)etaanisirkoniumdikloridi ja

39) 1-(3,4-bentsofluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1,1-(dimetyyli)metaanisirkoniumdikloridi.

Muita esimerkkejä sillastetuista, fluorenyyliryhmän sisältävistä metalloseeneista ovat ne, jotka on paljastettu julkaistussa eurooppalaisessa patenttihakemuksessa nro 574 258, jonka paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen. Vielä muita sillastettuja, fluorenyyliryhmän sisältäviä metalloseeneja ovat julkaistun kanadalaisen patenttihakemuksen nro 2 069 602 kaavan Ia fluorenyyliryhmän sisältävät metalloseenit ja ne, jotka on paljastettu U.S. patentissa nro 5 281 679, jonka paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen. Vielä muita esimerkkejä ovat samantyyppiset yhdisteet kuin U.S. patentissa nro 5 324 800, palsta 4, rivit 23 - 25 paljastettujen kaavojen yhdisteet, joissa metalloseenit eroavat toisistaan siten, että ainakin yksi ($C_5R'_4$) on fluorenyyliryhmän sisältävä radikaali. Sanonta "sillastettu metalloseeni" sisältää myös metalloseenia sisältävät polymeerit, jotka on valmistettu sillastetusta, fluorenyyliryhmän sisältävästä metalloseenista, jossa on polymeroituvaa tyydyttymättömyyttä, käyttäen sen tyyppistä menettelyä kuin on selostettu julkaistussa EPC-hakemuksessa nro 586 167, jonka paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen. Eräs erityisen

edullinen metalloseenia sisältävä polymeeri on polymeeri, joka on valmistettu esipolymeroimalla 5-(fluorenyyli)-5-(syklopentadienyyli)-1-hekseenisirkoniumdikloridia eteenin kanssa. Tämän keksinnön suojapiiriin kuuluu myös käyttää katalyyttisysteemiä, joka koostuu metalloseenia sisältävästä polymeerista, joka on valmistettu kopolymeroimalla sillastettua, fluorenyyliryhmän sisältävää metalloseenia, jossa on polymeroituva tyydyttymättömyyttä, yhdessä sillastamattoman metalloseenin kanssa, jossa on polymeroituvan tyydyttymättömyyttä, muiden komonomeerien, kuten eteenin läsnäollessa tai ilman niitä.

Sanonta "sillastamaton metalloseeni" viittaa tässä käytettynä niihin metalloseeneihin, joissa ei ole kahta syklopentadienyylityyppistä radikaalia yhdistettynä toisiinsa sillan muodostavalla rakenteella. Kahden syklopentadienyyliradikaalin yhdistymistä metalloseenin siirtymämetallin avulla ei katsota tässä sillan muodostavaksi rakenteeksi. Erilaisia tekniikoita on kehitetty tällaisten metalloseenien valmistukseen. Esimerkkejä on paljastettu edellä mainitussa U.S. patentissa nro 5 324 800, U.S. patentissa nro 5 281 679 ja EPC-hakemuksessa nro 524 624, joiden paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen.

Eräitä tyypillisiä esimerkkejä siitä, mitä tarkoitetaan sillastamattomilla sirkoniumhalidimetalloseeneilla, ovat:

1) (fluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

2) bis(n-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

3) (9-metyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

4) (1-prop-2-enyyli-indenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

5) (indenyyli)(pentametyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi

6) (fluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

7) (fluorenyyli)(pentametyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

8) bis(t-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

9) bis(isopentyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

10) bis(isopropyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

11) bis(3,4-bentsofluorenyyli)sirkoniumdikloridi,

12) (3,4-bentsofluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

13) (2,3:6,7-dibentsofluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

14) (2,7-dimetyylifluorenyyli)(pentametyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

15) (2,7-di-t-butyylfluorenyyli)(pentametyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

16) bis(1-metyylifluorenyyli)sirkoniumdikloridi,

17) bis(metyylisyklopentadienyyli)(2,7-dimetyylifluorenyyli)-sirkoniumkloridi,

18) (9-fenyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

19) (9-sykloheksyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

20) (9-isopropyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi,

21) bis(9-prop-2-enyylifluorenyyli)sirkoniumdikloridi,

22)(9-(3-syklopent-1-enyyli)fluorenyyli)(syklopentadienyyli)-sirkoniumdikloridi,

23) bis(1-but-3-enyyli-indenyyli)sirkoniumdikloridi,

24) bis(9-heks-5-enyylifluorenyyli)sirkoniumdikloridi ja

25) (9-tert.-butyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi.

Eräitä tällä hetkellä etusijalla olevia sillastettujen ja sillastamattomien metalloseenien erikoisyhdistelmiä ovat:

1) (9-metyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi ynnä bis(9-fluorenyyli)dimetyylisilyylisirkoniumdikloridi,

2) bis(n-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi ynnä 1,2-bis(9-fluorenyyli)etaanisirkoniumdikloridi,

3) bis(n-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi ynnä bis(9-fluorenyyli)dimetyylisilyylisirkoniumdikloridi,

4) (syklopentadienyyli)(fluorenyyli)sirkoniumdikloridi ynnä bis(9-fluorenyyli)dimetyylisilyylisirkoniumdikloridi,

5) (syklopentadienyyli)(fluorenyyli)sirkoniumdikloridi ynnä 1-(syklopentadienyyli)-1-(9-fluorenyyli)metaanisikroniumdi-

kloridi,

6) (syklopentadienyyli)(fluorenyyli)sirkoniumdikloridi ynnä 1-(indenyyli)-2-(9-fluorenyyli)etaanisirkoniumdikloridi,

7) (9-metyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi ynnä 1-(syklopentadienyyli)-1-(9-fluorenyyli)metaanisirkoniumdikloridi,

8) (9-metyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi ynnä 1-(2,7-difenyylifluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1,1-difenyylimetaanisirkoniumdikloridi,

9) (syklopentadienyyli)(fluorenyyli)sirkoniumdikloridi ynnä 1-(2,7-difenyylifluorenyyli)-1-(syklopentadienyyli)-1,1-(difenyyli)(metaani)sirkoniumdikloridi,

10) (9-metyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi ynnä bis(9-fluorenyyli)(difenyyli)silyylisirkoniumdikloridi,

11) bis(n-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi ynnä 1-(indenyyli)-2-(9-fluorenyyli)etaanisirkoniumdikloridi ja

12) (syklopentadienyyli)(fluorenyyli)sirkoniumdikloridi ynnä 1-(indenyyli)-2-(9-fluorenyyli)etaanisirkoniumdikloridi.

Sillastamattoman metalloseenin ja sillastetun metalloseenin välinen moolisuhde voi vaihdella laajalla alueella riippuen kulloinkin halutuista tuloksista ja kulloisistakin polymerointiolosuhteista, joissa niitä käytetään. Tyypillisesti sillastetun fluorenyyliryhmän sisältävän metalloseenin ja sillastamattoman metalloseenin välinen moolisuhde on välillä noin 1000/1 - 1/1000 tai tyypillisemmin 99/1 - 1/99. Tyypillisesti sillastetun ja sillastamaattoman metalloseenin välinen moolisuhde määrätään tarkastelemalla katalyyttien suh-

teellisia aktiivisuuksia ja määräämällä se myötävaikutuksen laajuus, jonka kummankin metalloseenin halutaan aikaansaavan. Erityisen edullisessa toteutusmuodossa valitaan sillastetut ja sillastamattomat metalloseenit, jotka saavat aikaan leveämmän moolimassajakautuman kuin kumpikaan saisi aikaan samoissa polymerointiolosuhteissa, jos sitä käytettäisiin ilman toista metalloseenia. Yhä edelleen toisessa edullisessa toteutusmuodossa valitaan sillastetut ja sillastamattomat metalloseenit, jotka kykenevät aikaansaamaan merkittävästi erilaiset painokeskimääräiset moolimassat niin, että kun näitä kahta käytetään yhdessä, moolimassajakautuma on selvästi kaksimuotoinen.

Tuloksena olevaa sillastetun, fluorenyyliryhmän sisältävän metalloseenin ja sillastamattoman metalloseenin yhdistelmää voidaan käyttää yhdessä olefiinisten monomeerien polymeroinnin sopivan katalyytin kanssa.

Esimerkkejä sopivista katalyyteistä ovat yleisesti mitkä tahansa niistä organometallisista katalyyteistä, joita on aikaisemmin käytetty yhdessä siirtymämetallia sisältävien olefiinien polymerointikatalyyttien kanssa. Eräitä tyypillisiä esimerkkejä oat jaksollisen järjestelmän ryhmien IA, IIA ja IIIB metallien organometalliset yhdisteet. Esimerkkeihin tällaisista yhdisteistä ovat kuuluneet organometalliset halidiyhdisteet, organometalliset hydridit ja jopa metallihydridit. Eräitä tyypillisiä esimerkkejä ovat trietyylialumiini, tri-isobutyylialumiini, dietyylialumiinikloridi, dietyylialumiinihydridi yms. Muita esimerkkejä tunnetuista kokatalyyteistä ovat stabiilin, ei-koordinoivan vasta-anionitekniikan käyttö, jollaista on selostettu U.S. patentissa 5 155 080, käyttäen esimerkiksi trifenyylikarbeniumtetrakis(pentafluorifenyyli)boronaattia. Toinen esimerkki olisi trimetyylialumiinin ja dimetyylifluuorialumiinin käyttö, jollaista ovat selostaneet Zambelli et al., Macromolecules, 22, 2186 (1989). Tällaisissa menetelmissä metalloseenia tai kokata-

lyyttiä voidaan käyttää kiinteän, liukenemattoman tukiaineen pinnalla.

Tällä hetkellä edullisin kokatalyytti on aluminoksaani. Tällaisiin yhdisteisiin kuuluvat ne yhdisteet, joissa on toistuvia yksiköitä, joilla on kaava



jossa R on alkyyliryhmä, jossa on yleensä 1 - 5 hiiliatomia.

Aluminoksaanit, joista käytetään toisinaan myös nimitystä poly(hydrokarbyylialumiinioksidit), ovat alalla hyvin tunnettuja ja ne valmistetaan yleensä antamalla hydrokarbyylialumiiniyhdisteen reagoida veden kanssa. Tällaista valmistustekniikkaa on selostettu U.S. patenteissa 3 242 099 ja 4 808 561, joiden paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen. Tällä hetkellä etusijalla olevia aluminoksaanikokatalyyttejä valmistetaan joko trimetyylialumiinista tai trietyylialumiinista ja niistä käytetään toisinaan samassa järjestyksessä nimitystä poly(metyylialumiinioksidi) ja poly(etyylialumiinioksidi). Tämän keksinnön suojapiiriin kuuluu myös käyttää aluminoksaania yhdessä trialkyylialumiinin kanssa, kuten on selostettu U.S. patentissa nro 4 794 096, jonka paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen.

Joissakin tapauksissa polymerointeja suoritettaisiin homogeenisessa systeemissä, johon katalyytti ja kokatalyytti olisivat liukenevia; esillä olevan keksinnön suojapiiriin kuuluu kuitenkin suorittaa polymeroinnit katalyytin ja/tai kokatalyytin kiinteiden muotojen läsnäollessa liete-, kaasu- tai liuosfaasipolymerointina.

Yleensä organoaluminoksikokatalyytissä olevan alumiinin ja metalloseeneissa olevan siirtymämetallin välinen moolisuhde olisi välillä noin 1:1 - 100 000:1 ja edullisemmin noin 5:1 - 15000:1. Yleisenä sääntönä polymeroinnit suoritettaisiin nes-

temäisten laimentimien läsnäollessa, joilla ei ole haitallista vaikutusta katalyyttisysteemiin. Esimerkkejä tällaisista nestemäisistä laimentimista ovat propaani, butaani, isobutaani, pentaani, heksaani, heptaani, oktaani, sykloheksaani, metyylisykloheksaani, tolueeni, ksyleeni yms. Polymerointilämpötila voi vaihdella laajalla alueella ja lämpötilat olisivat tyypillisesti välillä noin -60...+300 °C, edullisemmin välillä noin +20...+160 °C. Paine olisi tyypillisesti välillä noin 100 - 50 000 kPa tai korkeampi.

Tämän keksinnön avulla valmistetuilla polymeereilla on laaja käyttöalue, joka käy alaan perehtyneille ilmi kunkin polymeerin fysikaalisista ominaisuuksista.

Erityisen edullisessa toteutusmuodossa metalloseenien seosta käytetään yhdessä kiinteän organoaluminoksaanin kanssa, joka on oleellisesti liukenematon polymeroinnin laimentimiin hiukkasmuotoisissa polymerointiolosuhteissa. Tällainen kiinteä aluminoksaani voidaan valmistaa saattamalla organoaluminoksaanin liuos kosketukseen organoboroksiinin kanssa olosuhteissa, jotka riittävät tuottamaan kiinteän aineen. Toisessa tekniikassa liukenemattoman organoaluminoksaanin valmistamiseksi saatetaan organoaluminoksaanin liuos kosketukseen veden tai aktiivisen vety-yhdisteen kanssa, kuten U.S. patentissa 4 990 640 on neuvottu.

Vielä muussa tekniikassa saatetaan organoaluminoksaani kosketukseen orgaanisen boraaniyhdisteen kanssa, joka on vapaa happamasta vedystä, kuten on neuvottu ratkaisemattomassa U.S. patenttihakemuksessa sarjanumero 08/080 899, jätetty 22. kesäkuuta 1993, joka on nyt myönnetty ja jonka paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen. Vielä muussa tekniikassa saatetaan organoaluminoksaani kosketukseen organobooriyhdisteen kanssa, jolla on boorihappoaktiivisuutta, ts. ryhmä -BOH, kuten on neuvottu ratkaisemattomassa U.S. patenttihakemuksessa sarjanumero, 08/092 143, jätetty 14. heinäkuuta

1993, jonka paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen. Tällä hetkellä etusijalla olevassa tekniikassa kiinteän organoaluminoksikokatalyytin valmistamiseksi sellaisen organoaluminoksaanin orgaaninen liuos, joka sisältää valinnaisesti trialkyylialumiineja, saatetaan kosketukseen sopivan organoboroksiiniydisteen kanssa, kuten on neuvottu ratkaisemattomassa U.S. patenttihakemuksessa nro 08/17 207, jätetty 12. helmikuuta 1993, jonka paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen.

Alalla tunnetaan erilaisia boroksiineja. Sanonta organoboroksiini viittaa tässä käytettynä kaavan (RBO) yhdisteisiin, jossa kaavassa jokainen R on sama tai erilainen orgaaninen ryhmä, jossa ei ole hydroksyyli (HO-)- tai merkapto (HS-)-ryhmiä. Ryhmiin R voisivat kuulua sellaiset radikaalit kuin metyyli-, etyyli-, isopropyyli-, tert.-butyyli-, 2-etyylietyleeni-, tri-n-butyylimetyyli-, o-tolyyli-, fenyyli-, o-trifluorimetyylifenyyli-, o-kloorifenyyli-, 2,6-dimetyylifenyyli-, C_2H_5-S-$CH_2CH_2CH_2$-, CH_2=CH-CH_2-, α-naftyyli, β-naftyyliradikaalit yms. Ryhmät R voisivat olla myös R'O-, R'S-, R_2N-, R_2'P- ja R_3'Si-, joissa jokainen R' on hydrokarbyyliryhmä. Yleensä jokainen ryhmä R sisältää noin 1 - 25 hiiliatomia, tyypillisemmin 1 - 10 hiiliatomia. Erityisen edullisia ovat hydrokarbyyliboroksiinit ja hydrokarbyylioksiboroksiinit. Esimerkkejä edullisista hydrokarbyyliboroksiineista ovat trimetyyliboroksiini, trietyyliboroksiini, tri-n-propyyliboroksiini, tributyyliboroksiini, trisykloheksyyliboroksiini, trifenyyliboroksiini, metyylidietyyliboroksiini, dimetyylietyyliboroksiini yms. Tällä hetkellä etusijalla olevia hydrokarbyyliboroksiineja ovat trimetyyliboroksiini ja trietyyliboroksiini. Sanonta hydrokarbyylioksiboroksiini viittaa yhdisteisiin, joilla on kaava ((R'O)BO), jossa jokainen R' voi olla sama tai erilainen hydrokarbyyliryhmä, joka sisältää yleensä noin 1 - 10 hiiliatomia. Trialkyylioksiboroksiinit ovat tällä hetkellä etusijalla. Trimetoksiboroksiini on eräs esimerkki.

Boroksiinin reaktio aluminoksaanin kanssa voidaan suorittaa millä tahansa sopivalla tavalla. Erääseen erityisen toivottavaan tekniikkaan liittyy yksinkertaisesti kahden reagenssin saattaminen kosketukseen sopivassa nestemäisessä laimentimessa. Eräässä edullisessa tekniikassa saatetaan aluminoksaanin hiilivetyliuos kosketukseen boroksiinin hiilivetyliuoksen kanssa. Toisessa tekniikassa saatetaan aluminoksaanin hiilivetyliuos kosketukseen vastaliuottimen kanssa lietteen tuottamiseksi, joka sisältää liukoista aluminoksaania ja liukenematonta hiukkasmaista aluminoksaania, ja saatetaan sitten tuloksena oleva liete kosketukseen boroksiinin liuoksen kanssa. Esillä olevan keksinnön suojapiiriin kuuluu myös suorittaa boroksiinin ja aluminoksaanin reaktio hiukkasmaisen laimentimen läsnäollessa niin, että liukenematon tuote saostuu hiukkasmaisen laimentimen pinnalle. Tyypillisiä hiukkasmaisia laimentimia olisivat sellaiset epäorgaaniset materiaalit kuin piidioksidi, alumiinioksidi, alumiinifosfaatti, piidioksidi-alumiinioksidi, titaanidioksidi, kaoliini, höyrystetty piidioksidi yms.

Esillä olevan keksinnön suojapiiriin kuuluu myös valmistaa keksinnön hiukkasmainen organoaluminoksikoostumus ja yhdistää se sitten trialkyylialumiiniyhdisteen, esim. trimetyylialumiinin tai muiden edellä mainittua tyyppiä olevien yhdisteiden liuokseen ja saattaa sitten tuloksena oleva liete kosketukseen edellä kuvattua tyyppiä olevan lisäboroksiinin kanssa. Arvellaan, että tämä prosessi saattaa saada aikaan menetelmän nostaa edelleen sen hiukkasmaisen aluminoksikoostumuksen moolimassaa, joka alunperin tuotettiin antamalla aluminoksaanin reagoida boroksiinin kanssa. Ilmeistä on, että tämä prosessi voitaisiin toistaa useita kertoja halutun moolimassan, hiukkaskoon, irtopainotiheyden tai muiden ominaisuuksien tason saamiseksi, joita kulloiseenkin sovellutukseen halutaan.

Boroksiinin määrä, jota käytetään suhteessa aluminoksaaniin,

voi vaihdella laajalla alueella riippuen kulloinkin halutuista tuloksista. Eräässä tekniikassa, jota on käytetty tässä keksinnössä kuvastamaan boroksiinin ja aluminoksaanin välistä suhdetta, käytetään laskettua määrää aluminoksaaniliuoksessa olevan aluminoksialumiinin määrää kohti. Tässä käytettynä sanonta laskettu alumiini on arvo, joka on saatu käyttäen alipainetta liuottimen tislaamiseen pois aluminoksaaniliuoksen tunnetusta tilavuudesta; punnitsemalla talteen saatu kiinteä aine; ja jakamalla kiinteän aineen paino millilitraa kohti aluminoksiyksiköiden

(-O-Al-)
R

keskimääräisellä moolimassalla, ts. luvulla 58 metyylialuminoksaanin osalta niin, että saadaan laskettu arvo sille alumiinimoolien lukumäärälle aluminoksaaniliuoksen tilavuutta kohti, jonka on määrä antaa reagoida boroksiinin kanssa. On teoretisoitu, että huomattava osa kaikesta vapaasta trihydrokarbyylialumiinista aluminoksaaniliuoksessa poistetaan, kun liuotin tislataan pois. Mahdollisella trihydrokarbyylialumiinilla, jota on läsnä alipainetislauksen jälkeen talteenotetussa kiinteässä aineessa, ei katsota olevan merkittävää vaikutusta laskettuun alumiiniarvoon. Tätä menetelmää käyttäen boroksiinissa olevan boorin atomisuhde käytetyn aluminoksaanin aluminoksiyksiköissä olevaan laskettuun alumiiniin on välillä noin 1/20 - 1/3, edullisemmin noin 1/15 - 1/5 ja vielä edullisemmin noin 1/7. Kuten edellä mainittiin kaupalliset aluminoksaaniliuokset sisältävät yleensä ainakin jonkin verran trihydrokarbyylialumiinia aluminoksiyksiköiden lisäksi. Yleensä trihydrokarbyylialumiini vastaa voin 0,1 - 35 painoprosentista liuoksessa olevasta alumiinista. Yleensä on edullista käyttää boroksiinia sellainen määrä, että boroksiinin ja trihydrokarbyylialumiinin välinen moolisuhde on vähintään noin 0,3334/1.

Tämän keksinnön seosmetalloseenikatalyyttisysteemit ovat erityisen hyödyllisiä sellaisten yksityydyttymättömien alifaat-

tisten alfaolefiinien polymeroinnissa, joissa on 2 - 10 hiiliatomia. Esimerkkejä tällaisista olefiineista ovat eteeni, propeeni, buteeni-1, penteeni-1, 3-metyylibuteeni-1, hekseeni-1, 4-metyylipenteeni-1, 3-etyylibuteeni-1, hepteeni-1, okteeni-1, dekeeni-1, 4,4-dimetyyli-1-penteeni, 4,4-dietyyli-1-hekseeni, 3,4-dimetyyli-1-hekseeni yms, ja niiden seokset. Katalyyttisysteemit ovat erityisen hyödyllisiä kopolymeerien valmistuksessa, jotka sisältävät eteeniä tai propeenia ja yleensä pienemmän määrän, ts. noin 20 mol-% tai vähemmän, yleisemmin noin 15 mol-% tai vähemmän ja vielä tyypillisemmin alle noin 10 mol-% korkeamman moolimassan olefiinia.

Polymeroinnit voidaan suorittaa laajalla olosuhteiden alueella riippuen kulloinkin käytetystä metalloseenista ja halutuista tuloksista. Esimerkkejä tyypillisistä olosuhteista, joissa meetalloseeneja voidaan käyttää olefiinien polymeroinnissa, ovat olosuhteet, jollaiset on paljastettu U.S. patenteissa 3 242 099, 4 892 851 ja 4 530 914, joiden paljastukset liitetään viitteenä tähän esitykseen. Katsotaan, että yleisesti mitä tahansa aikaisemmassa tekniikassa käytettyjä polymerointimenettelyjä yhdessä minkä tahansa siirtymämetalliin perustuvien katalyyttisysteemien kanssa voidaan käyttää esillä olevien fluorenyyliryhmän sisältävien metalloseenien yhteydessä.

Esillä olevan keksinnön ja sen tavoitteiden ja etujen parempi ymmärtäminen aikaansaadaan seuraavien erikoisesimerkkien katsauksella.

Polymeerin ja polymeroinnin eri ominaisuuksia karakterisoitiin. Esimerkkejä eri tapauksissa määritetyistä ominaisuuksista ovat tiheys yksiköissä g/ml(ASTM D 1505-68); suuren kuormituksen sulaindeksi yksiköissä g polymeeriä/10 min 190 °C (ASTM D 1238, olosuhde E); sulaindeksi yksiköissä g polymeeria/10 min 190 °C (ASTM D 1238, olosuhde E); moolimassat koonrajoituskromatografialla, ts. painokeskimääräinen mooli-

massa, josta käytetään tässä merkintää M_w ja lukukeskimääräinen moolimassa, josta käytetään tässä merkintää M_n; heterogeenisuusindeksi, joka määritetään jakamalla M_w:n arvo M_n:n arvolla. Koonrajoituskromatografia (SEC) suoritettiin käyttäen lineaarista kolonnia, joka kykenee hajottamaan laajan moolimassojen alueen, jollainen esiintyy yleisesti polyolefiineissa, kuten polyeteenissä.

Esimerkki I

Tuetun, sillastamattoman metalloseenin valmistus ja arviointi

Bis(n-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridia, joka oli tuettu saostetulle kiinteälle organoaluminoksaanille, käytettiin seuraavissa polymeroinneissa.

Metyylialuminoksaania (MAO), jota saatiin Schering-yhtiöltä 10 painoprosenttisena MAO-liuoksena tolueenissa, saostettiin liettämällä 3,27 kg MAO-liuosta 22,7 litraan heksaania huoneenlämpötilassa. Kun tätä oli sekoitettu tunnin ajan, 300 ml tolueeniliuosta, joka sisälsi 32 g $[(MeO)Bo]_3$, lisättiin tipoittain lietteeseen tunnin aikana samalla sekoittaen. Näin tuotetut organoaluminoksikiintoaineet suodatettiin ja kuivattiin sitten. Prosessi toistettiin kolme kertaa ja tuotetut kiintoaineet yhdistettiin.

Bis(n-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridia valmistettiin antamalla 3 g:n (24,6 mmol) n-butyylisyklopentadieeniä liuotettuna dietyylieetteriin reagoida 15,4 ml:n (24,6 mmol) kanssa n-butyylilitiumia liuotettuna heksaaniin 0 °C:ssa sekoittaen 3 tunnin ajan. Sen jälkeen lisättiin 2,86 g (12,3 mmol) $ZrCl_4$:a annoksittain 20 minuutin aikana voimakkaasti sekoittaen. Saatua lietettä sekoitettiin huoneenlämpötilassa 2 tuntia ja sen jälkeen eetteri poistettiin alipaineessa. Jäännös uutettiin kahdella 100 ml:n heksaaniannoksella ja suodatettiin sitten. Saatu ruskea liuos jäähdytettiin 10 °C:seen. Sen seistyä yli yön väritön saostunut metallosee-

ni kerättiin talteen ja kuivattiin alipaineessa.

Sen jälkeen 6 g (1,03 mol) boroksiinilla saostettua MAO:a ja 100 ml heksaaniliuosta, joka sisälsi 0,835 g (0,00207 mol) bis(n-BuCp)$ZrCl_2$:a, lietettiin 500 ml:aan heksaania kolmen tunnin ajan huonenlämpötilassa. Näin tuotettu kiinteälle organoaluminoksiyhdisteelle tuettu metalloseeni suodatettiin ja kuivattiin. Toinen panos, joka oli valmistettu käyttäen samoja reagensseja ja suhteita samalla tavalla, yhdistettiin näihin kiintoaineisiin ja yhdistettyjä kiintoaineita käytettiin katalyyttisysteeminä seuraavissa polymeroinneissa.

Saatua sillastamaton metalloseeni/kiinteä organoaluminoksikatalyyttisysteemiä arvioitiin sitten eteenin homopolymeroinnin suhteen. Polymerointi suoritettiin 3,8 litran sekoitetussa autoklaavireaktorissa. Noin 0,0431 g metalloseeni/kiinteäaluminoksikatalyyttisysteemiä yhdistettiin 2 litraan reaktorissa olevaa isobutaania eteenin vastavirtauksen alaisena ympäristön lämpötilassa. Reaktoriin panostettiin myös tunnettu määrä vetyä, joka määritettiin 138 kPa:n paineen laskuna 300 cm^3:n paineastiasta. Reaktori saatettiin noin 80 °C:n polymerointilämpötilaan ja pidettiin tässä lämpötilassa noin 30 minuuttia. Reaktorin kokonaispaine oli noin 3204 kPa. Tämän jälkeen paine vapautettiin ja isobutaani poistettiin ja polymeeri kerättiin talteen kuivana höytäleenä. Tämä polymerointi sai aikaan 6719 g:n polymeerituottavuuden grammaa kohti metalloseeni/kiinteä aluminoksikatalyyttisysteemi/h. Polymeerin sulaindeksi oli 2,5 ja leikkausvaste, ts. HLMI/MI oli 36,5. Moolimassajakautuma arvioitiin käyttäen koonrajoituskromatografiaa. Tämä osoitti, että painokeskimääräinen moolimassa oli 79630, lukukeskimääräinen moolimassa oli 10220 ja heterogeenisuusindeksi oli 7,8. Moolimassajakautumassa esiintyy vain yksi päähuippu. Heterogeenisuusindeksi oli yhdenmukainen suhteellisen kapean moolimassajakautuman kanssa, joka usein esiintyy sillastamattomilla metalloseeneilla.

Samanlainen polymerointi suoritettiin käyttäen tätä sillastamaton metalloseeni/kiinteä aluminoksikatalyyttisysteemiä. Tässä tapauksessa käytetty katalyyttisysteemin määrä oli 0,0379 g. Vedyn lisäys oli pienempi, ts. 145 kPa:n paineen lasku 300 cm^3:n paineastiasta. Reaktiolämpötila oli 90 °C. Tässä tapauksessa polymerointia suoritettiin noin tunnin ajan. Muutoin polymerointiolosuhteet olivat edellisessa kappaleessa kuvatut. Sen jälkeen, kun polymerointia oli suoritettu tunnin ajan, isobutaanilaimennin poistettiin ja kiinteä polymeeri otettiin talteen ja arvioitiin. Tämän polymeroinnin tuottavuus oli 3720 g polymeeria grammaa kohti sillastamaton metaloseeni/kiinteä aluminoksikatalyyttisysteemi/h. Polymeerin sulaineksi oli 2,46 ja leikkausvaste oli 24,4. Painokeskimääräinen moolimassa oli 83210 ja heterogeenisuusindeksi oli 4,3. Jälleen tässä moolimasajakautumassa oli vain yksi huippu ja se oli jonkin verran kapeampi kuin edellisessä polymeroinnissa.

Esimerkki II

Sillastetun katalyyttiliuoksen valmistus ja arviointi

Sillastettu metalloseeni 1,2-bis(9-fluorenyli)etaanisirkoniumdikloridi valmistettiin käytten sen tyyppistä menettelyä kuin yleisesti on paljastettu julkaistussa eurooppalaisessa patenttihakemuksessa nro 524 624. Tämän jälkeen valmistettiin tämän sillastetun metalloseenin liuos yhdistämällä 43 mg sillastettua fluorenyyliryhmän sisältävään metalloseenia 49 ml:aan 10 painoprosenttista metyylialuminoksaanin tolueeniliuosta, jota saatiin Ethyl Corporation-yhtiöltä, jolloin saatiin sillastettu metalloseeni/metyylialuminoksaanikatalyyttiliuosta.

Tuloksena olevaa sillastettu metalloseeni/metyylialuminoksaanikatalyyttiliuosta arvioitiin sitten eteenin homopolymeroinnin suhteen. Käytetyt olosuhteet olivat analogiset esimerkissä I esitettyjen kanssa. Tyypillisesti 2 litraa isobutaania käytettiin laimentimena. 7 kPa vetyä käytettiin määri-

tettynä paineen laskuna 300 cm^3:n astiasta. Polymerointi suoritettiin käyttäen 2 ml katalyyttiliuosta ja 3204 kPa:n kokonaispainetta. Polymerointi aloitettiin noin 90 °C:ssa ja se päätettiin noin tunnin kuluttua. Talteen otettu polymeerin kokonaismäärä oli 102 g. Polymeerin sulaindeksi oli nolla ja suuren kuormituksen sulaindeksi 1,1. Tämä kuvaa, että sillastettu metalloseeni tuotti paljon suuremman moolimassan materiaalia kuin esimerkissä I käytetty sillastamaton metalloseeni.

Esimerkki III

Sillastettu/sillastamaton katalyyttisysteemi

Tässä kokeessa suoritettiin polymerointi käyttäen esimerkin I katalyyttisysteemin ja esimerkin II katalyyttisysteemin seosta. Polymerointi käsitti eteenin homopolymeroinnin. Vedyn lisäysmäärä tässä tapauksessa oli 273 kPa 300 cm^3:n astiasta. Polymerointilämpötila oli noin 90 °C. Käytetty esimerkin I sillastamattoman katalyyttisysteemin määrä oli 0,0392 g. Noin 2 ml esimerkin II katalyyttisysteemiä laimennettiin 18 ml:lla tolueenia ja sen jälkeen 2 ml tätä laimennettua katalyyttisysteemiä yhdistettiin sillastamattomaan katalyyttisysteemiin. Tuloksena oleva polymeeri otettiin talteen ja se arvioitiin kuten muiden esimerkkien osalta edellä kuvattiin. Polymeerin sulaindeksi oli 4,46. Leikkausvaste oli 46,4. Moolimassajakautumassa esiintyi selvä monimuotoinen jakautuma, ts. siinä oli kaksi erillistä huippua. Painokeskimääräinen moolimassa oli 264 000 ja heterogeenisuusindeksi oli 21. Tämä moolimassajakautuma kuvaa selvästi, että sekä sillastettu että sillastamaton metalloseeni vaikuttivat myönteisesti polymeerituotteeseen. Se osoittaa lisäksi, että sillastettu metalloseeni toi varmasti korkeamman moolimassan komponentin lopputuotepolymeeriin.

Esimerkki IV

Kopolymerointi sillastamattomalla metalloseenilla

Sarja kopolymerointeja suoritettiin käyttäen sillastamatonta

metalloseenia (9-metyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridi. Tämä metalloseeni voidaan valmistaa edellä mainitussa ratkaisemattomassa patenttihakemuksessa sarjanumero 08/226 600 paljastetulla tavalla. Sillastamatonta metalloseenia käytettiin yhdessä kiinteän organoaluminoksituotteen kanssa, joka oli valmistettu antamalla metoksiboroksiinin reagoida metyylialuminoksaanin tolueeniliuoksen kanssa.

Kiinteä organoaluminoksikokatalyytti valmistettiin panostamalla 22,7 l heksaania 37,9 litran sekoitettuun reaktioastiaan. Sen jälkeen panostettiin 3,31 kg Ethyl Corporation-yhtiön MAO:n 10 painoprosenttista tolueeniliuosta. Seosta sekoitettiin sitten noin 1 tunti. Valmistettiin metoksiboroksiinin tolueeniliuos yhdistämällä 48,7 g metoksiboroksiinia 300 ml:aan tolueenia. Tämä liuos panostettiin hitaasti sekoitettuun reaktioastiaan 1 tunnin aikana. Seosta sekoitettiin sitten noin 6 tuntia. Sen jälkeen sekoitin pysäytettiin ja neste dekantoitiin. Tuloksena oleva kiinteä aine sekoitettiin sitten 7,6 litraan heksaania ja pestiin. Kiinteät aineet kerättiin suodattimelle ja kuivattiin alipaineessa.

Tämän jälkeen suoritettiin neljä polymerointireaktiota, jotka käsittivät eteenin kopolymeroinnin hekseenin kanssa sekoitetussa 3,8 litran autoklaavissa 90 °C:ssa noin 1 tunnin ajan. Kaikissa tapauksissa tunnettu määrä kiinteää boroksiinilla saostettua metyylialuminoksaania panostettiin autoklaaviin, minkä jälkeen lisättiin 1 mg sillastamatonta metalloseenia tolueenissa. Tämän jälkeen panostettiin 2 litraa isobutaania. Lisättiin tunnettu määrä vetyä, joka vastasi 793 kPa:n paineen laskua 30 cm^3:n astiasta. Sen jälkeen polymerointiastia paineistettiin 3204 kPa:n eteenipaineeseen ja 30 g 1-hekseeniä lisättiin. Tulokset on koottu taulukkoon I.

TAULUKKO I

Ajo	Kiinteää MAO:a, g	Saanto (g)	Aktiivisuus g PE/g katal./h	MI	HLMI	SR	Tiheys g/ml	M_w/1000	M_n/1000	HI
1	0,1488	77,17	519	8280	--	--	0,9689	11,3	2,42	4,7
2	0,1724	90,09	523	2070	--	--	0,9640	13,6	2,64	5,2
3	0,1603	72,93	455	8280	--	--	0,9646	11,0	2,15	5,1
4	0,1597	86,70	543	20,5	636,9	31	0,9599	49,3	5,57	8,9

Sarake, jossa viitataan aktiivisuuteen, viittaa tuotettuihin polyeteenigrammoihin grammaa kohti koko katalyyttisysteemiä tunnissa sisältäen sekä metalloseenin että kiinteän boroksiinilla saostetun metyylialuminoksaanin.

Tulokset osoittavat, että sillastamaton metalloseeni tuotti polymeeria, jolla oli suhtellisen kapea moolimassajakautuma, ts. HI välillä 4,7 - 8,9. Moolimassajakautumat koostuivat vain yhdestä havaittavissa olevasta kapeasta päähuipusta. Saadun polymeerin korkea tiheys osoittaa, että sillastamaton metalloseeni ei ollut erityisen tehokas liittämään komonomeeria.

Esimerkki V

Sillastettu tuettu katalyyttisysteemi

Tämän katalyytin valmistuksessa käytetty metalloseeni oli bis(9-fluorenyyli)(dimetyyli)silyylisirkoniumdikloridi. Katalyytin valmistuksessa reaktoriastiaan panostettiin 800 ml heksaania, joka sisälsi 30 g höyrystettyä piidioksidia, jonka tavaramerkki oli Cab-O-Sil L-90, reaktoriastia huuhdeltiin typellä ja sen jälkeen reaktoriastiaan panostettiin 22,7 l heksaania. Sen jälkeen reaktoriin panostettiin 3,27 kg metyylialuminoksaanin 10 painoprosenttista tolueeniliuosta, jota saatiin Ethyl Corporation-yhtiöltä. Seoksen annettiin sekoittua 1 tunti. Metoksiboroksiinin tolueeniliuos valmistettiin liuottamalla 47,5 g boroksiinia 300 ml:aan tolueenia. Tämä trimetoksiboroksiiniliuos panostettiin sitten reaktoriastiaan. Saatua lietettä sekoitettiin 3 tuntia. Saadut kiinteät aineet siirrettiin 18,9 litran koripulloon ja neste dekantoitiin. Kiinteät aineet pestiin sitten useita kertoja 11,4 litran määrillä heksaania. Kiinteät aineet lisättiin puhtaaseen reaktoriin. Sen jälkeen lisättiin 1,9 l heksaania. Sillastetun metalloseenin liete valmistettiin yhdistämällä hienoksi jauhettua bis(fluorenyyli)(dimetyyli)silyylisirkoniumdikloridia 300 ml:aan heksaania. Tämä saatu liete panostettiin

sitten reaktioastiaan. Seosta sekoitettiin 4 tuntia ja sen annettiin seistä 76 tuntia. Reaktoriastia jäähdytettiin 10 °C:seen ja eteeniä panostettiin sitten reaktoriin reaktorin paineen nostamiseksi noin 276 kPa:iin ja saatua seosta sekoitettiin noin 1 tunti. Tuloksena oleva esipolymeroitu kiinteä katalyytti otettiin sitten talteen, suodatettiin ja kuivattiin käyttäen alipainetta. Tuloksena olevan kiinteän aineen katsotaan olevan noin 25 painoprosenttista eteenin esipolymeeria.

Esimerkki VI

Sillastettujen, tuettujen katalyyttisysteemien arviointi

Suoritettiin sarja polymerointeja käyttäen esimerkissä V valmistettua kiinteää, esipolymeroitua sillastettua katalyyttisysteemiä. Joissakin polymeroinneista kiinteää, sillastettua katalyyttisysteemiä käytettiin ilman mitään sillastamatonta metalloseenia ja muissa ajoissa käytettiin myös esimerkin IV sillastamattoman metalloseenin yhdistelmää. Polymeroinnit suoritettiin samalla tavoin kuin esimerkissä IV esitettiin. Käytetyt muuttujat ja tulosten yhteenveto on esitetty taulukossa II.

TAULUKKO II

Ajo	Sillastettu, g	Sillastamaton, g	Hekseeni, g	Kokonaispaine, kPa	Saanto, g	Aktiivisuus	MI	HLMI	SR	Tiheys	M_w/-1000	M_n/-1000	HI
5	0,1500	0,0000	30	3204	55,06	367	0,00	0,85	--	0,9249	180	7,83	23,0
6	0,1530	0,0000	30	3204	37,37	244	0,00	1,59	--	0,9218	163	6,73	24,2
7	0,1560	0,0000	30	3204	42,15	270	0,01	2,22	281	0,9230	234	7,95	29,4
8	0,1440	0,0010	30	3204	41,31	287	0,19	104,81	559	0,9318	186	2,94	63,3
9	0,1380	0,0010	30	3204	44,29	321	0,46	276,00	601	0,9412	--	--	--
10	0,1460	0,0020	30	3204	36,15	248	6,66	690,00	104	0,9463	121	2,4	50,4
11	0,1400	0,0010	30	3204	64,74	462	0,45	460,00	1018	0,9453	199	3,08	64,6
12	0,1220	0,0005	15	3204	22,47	184	0,00	5,75	--	0,9372	198	3,15	62,9
13	0,1460	0,0010	15	3204	32,12	220	0,20	111,89	563	0,9442	153	2,56	59,8
14	0,3974	0,0005	30	3890	107,47	270	0,02	8,50	483	0,9401	290	3,95	73,4

Ajot 5 - 6 kuvaavat, että kiinteä esipolymeroitu, sillastettu katalyyttisysteemi tuotti korkeamman moolimassan tuotetta kuin esimerkin IV sillastamaton katalyyttisysteemi tuotti. Edelleen tulokset osoittavat, että kiinteä, sillastettu katalyyttisysteemi oli paljon tehokkaampi liittämään hekseeniä kuin sillastamaton katalyyttisysteemi, kuten noin 0,92 olevat tiheydet kuvastavat. Moolimassajakautumat olivat leveämmät kuin polymeereilla, jotka oli valmistettu käyttäen esimerkin IV sillastamatonta katalyyttisysteemiä, HI-arvot olivat nimittäin välillä 23 - 29. Moolimassajakautuman päähuippu sijaitsi korkean moolimassan päässä ja esiintyi merkkejä kahdesta hieman pienemmästä huipusta moolimassajakautuman alhaisen moolimassan päässä pienimmän huipun ollessa jakautuman alhaisimman moolimassan päässä.

Taulukossa II ilmoitetut aktiivisuudet perustuvat katalyyttisysteemin kokonaispainoon vähennettynä katalyyttisysteemin kiinteänä, sillastamattomana osana olevalla esipolymeerilla. Polymeereilla, jotka oli valmistettu käyttäen seoskatalyyttisysteemiä, oli paljon leveämpi moolimassajakautuma kuin niillä, jotka oli valmistettu käyttäen vain sillastettua katalyyttisysteemiä, ts. HI-arvot olivat välillä 50 - 73.

Ajoissa 8 - 13 valmistetuilla polymeereilla oli monimuotoinen moolimassajakautuma, jossa oli kaksi havaittavissa olevaa huippua suuremman huipun ollessa alhaisen moolimassan päässä. Niiden polymeerien tiheydet, jotka oli valmistettu käyttäen seoskatalyyttiä, olivat merkittävästi alhaisemmat kuin niillä, jotka oli valmistettu käyttäen vain sillastamatonta katalyyttiä, mikä osoittaa, että komonomeerin liittyminen oli voimakkaampaa. Ottaen huomioon sillastamattoman komponentin vähäisen komonomeerin liittämistehon tästä seuraa, että pääosa komonomeerin liittymisestä on tapahtunut polymeerituotteen korkeamman moolimassan osassa.

Ajot 14 - 16 suoritettiin käyttäen suurempia määriä vetyä

kuin edellisissä ajoissa, tarkemmin ajoissa 14 ja 16 käytettiin suunnilleen kaksi kertaa niin paljon vetyä ja ajossa 15 käytettiin suunnilleen kolme kertaa niin paljon vetyä. Lisäksi näissä ajoissa käytettiin enemmän sillastettua kiinteää metalloseenia katalyyttisysteemissä. Ajoissa 14 - 16 tuotetuilla polymeereilla oli kaikilla jonkin verran leveämpi moolimassajakautuma kuin ajoissa 8 - 13 tuotetuilla polymeereilla. Lisäksi moolimassa oli jakautunut kaksimuotoisella tavalla voimakkaimman huipun ollessa korkean moolimassan päässä. Ajoista 14 - 16 saatujen polymeerien ympäristön aiheuttaman jännityssäröilyn vastustuskyky [olosuhde B (10 %:nen Igepal)] arvioitiin. Kaikkien kolmen polymeerin ESCR-arvo oli yli 1000 tuntia. Tämä osoittaa selvästi, että tämän keksinnön polymeereilla on erityisen hyvä ympäristön aiheuttaman jännityssäröilyn vastustuskyky. Nämä tulokset osoittavat edelleen, että seosmetalloseenikatalyyttisysteemi kykenee tuottamaan hartseja, jotka soveltuvat puhallusmuovaus-, putki- ja korkean moolimassan kalvosovellutuksiin.

Esimerkki VII

Suoritettin sarja polymerointeja sen seoskatalyyttisysteemin vaikutusten vertaamiseksi, joka oli valmistettu sillastamattomasta metalloseenista, bis(n-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridista, sillastettuihin metalloseeneihin, bis(fluorenyyli)(dimetyyli)silyylisikroniumdikloridiin ja bis(fluorenyyli)(difenyyli)silyylisirkoniumdikloridiin.

Sillastamatonta metalloseenia käytettiin heksaaniliuoksessa, joka sisälsi 0,2 mg bis(n-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridia millilitraa kohti. Tarkistusajoissa, joissa käytettiin ainoastaan sillastamatonta metalloseenia, metalloseenia käytettiin yhdessä kiinteän ogranoaluminoksituotteen kanssa, joka oli valmistettu saostamalla metyylialuminoksaania metoksiboroksiinilla.

Sillastettuja katalyyttejä käytettiin tuotteen muodossa, joka

oli valmistettu tukemalla metalloseenia samalle kiinteälle aluminoksituotteelle, jota käytettiin kokatalyyttinä sillastamattoman metalloseenin tarkistusajoihin.

Kiinteä organoaluminoksikokatalyytti valmistettiin lisäämällä 22,7 litraa heksaania 37,9 litran lasilla vuorattuun reaktoriin ja lisäämällä sitten 3,29 kg metyylialuminoksaanin 10 painoprosenttista tolueeniliuosta, jota saatiin Ethyl Corporation-yhtiöltä. Tätä seosta sekoitettiin 1 tunti ja sen jälkeen lisättiin 300 ml tolueeniliuosta, joka sisälsi 32 g metoksiboroksiinia, 1 tunnin aikana samalla sekoittaen. Saatua lietettä sekoitettiin sitten 6 tuntia. Kiinteiden aineiden annettiin laskeutua yli yön. Noin 18,9 litraa nestettä dekantoitiin. Sen jälkeen kiinteitä aineita pestiin 3,8 litralla heksaania 1 tunnin ajan samalla sekoittaen. Tämän jälkeen pääosa nesteestä dekantoitiin.

Eri katalyyttejä arvioitiin niiden tehokkuuden suhteen eteenin ja hekseenin kopolymeroinnissa. Polymerointiolosuhteet olivat analogiset esimerkissä IV kuvattujen kanssa.

Yhteenveto ajoihin sisältyneistä muuttujista ja saaduista tuloksista esitetään taulukossa III.

TAULUKKO III

Ajo nr	Sillastettu mg	Sillastamaton, ml	Kiinteä MAO	H_2 kPa	Heksaani,g	MI	HLMI	Tiheys	M_w/1000	HI
17	--	1,7	54,6	204	15	26,43	685,0	0,9566	55,69	3,083
18	--	5,0	14,4	446	45	1,1878	22,64	0,9379	100,63	4,684
19	165,4	--	--	446	45	0	0,0619	0,9155	465,07	10,008
20	103,9	2	--	446	45	2,94	119,13	0,9492	135,49	10,21
21	92,1	2	--	791	15	2,47	122,69	0,9582	91,36	13,77
22	86,7	3,2	--	791	15	2,27	115,77	0,9559	102,5	18,68
23	158,7	--	--	446	45	0	0,6121	0,9213	288,78	8,970
24	153,4	5	--	446	30	0,3758	21,41	0,9452	167,17	8,305
25	151,4	5	--	446	15	0,3616	43,04	0,9554	92,53	8,265

Ajot 17 ja 18 olivat kopolymerointeja, jotka suoritettiin käyttäen sillastamatonta metalloseenia ilman sillastetun metalloseenin läsnäoloa. Ajo 19 suoritettiin käyttäen kokatalyyttinä tuettua, sillastettua metalloseenia, bis(fluorenyyli)(difenyyli)silyylisirkoniumdikloridia. Ajot 20 - 22 sisälsivät sekä tuetun, sillastetun metalloseenin että sillastamattoman metalloseenin käytön. Ajossa 23 käytettiin vain kokatalyyttiä, tuettua, sillastettua metalloseenia, bis(fluorenyyli)(dimetyyli)silyylisirkoniumdikloridia. Ajoissa 24 ja 25 käytettiin tuetun bis(fluorenyyli)(dimetyyli)silyylisirkoniumdiloridin ja sillastamattoman metalloseenin yhdistelmää.

Tarkistusajon 18 ja tarkistusajon 23 vertailu paljastaa, että sillastamaton metalloseeni ei ollut yhtä tehokas liittämään komonomeeria kuin sillastettu metalloseeni, mitä saatujen polymeerien tiheyksien välinen ero kuvastaa. Samoin bis(fluorenyyli)difenyylisirkoniumdikloridi oli tehokkaampi liittämään komonomeeria kuin sillastamaton metalloseeni.

Tarkistusajon 19 ja tarkistusajon 23 vertailu paljastaa, että (difenyyli)silyylisirkoniumdikloridi-metalloseeni tuotti korkeamman moolimassan polymeeria kuin (dimetyyli)silyylisillastettu metalloseeni. Ajojen 18 ja 20 vertailu osoittaa, että seoskatalyytti tuotti polymeeria, jolla oli jonkin verran korkeampi tiheys kuin polymeerilla, joka oli valmistettu käyttäen ainoastaan sillastamatonta katalyyttiä. Havaitaan myös, että tämän keksinnön ajot 20 - 22 tuottivat polymeeria, jolla oli paljon leveämpi moolimassajakautuma kuin polymeerilla, joka oli valmistettu käyttäen ainoastaan sillastamatonta metalloseenia. Moolimassa- ja tiheystulokset osoittavat, että sekä sillastamattomat että sillastetut metalloseenit vaikuttivat myönteisesti polymeerin tuotantoon.

Tarkistusajossa 19 valmistetun polymeerin moolimassajakautu-

massa oli päähuippu korkean moolimassan päässä ja pienehkö huippu moolimassajakautuman alhaisen moolimassan päässä. Pienempi huippu oli alle neljännes päähuipun korkeudesta. Tämän keksinnön ajossa 20 tuotetun polymeerin moolimassajakautumassa oli yksi huippu, joka osoitti selvää lisäystä alhaisen moolimassan polymeerin määrässä verrattuna tarkistusajossa 19 saadussa polymeerissa olevaan. Tämän keksinnön ajossa 21 tuotetun polymeerin moolimassajakautumassa oli kaksi huippua, päähuipun ollessa korkean moolimassan päässä ja pienemmän huipun ollessa alhaisen moolimassan päässä ja pienemmän huipun ollessa lähes puolet niin korkea kuin korkean moolimassan huippu. Tämän keksinnön ajossa 20 tuotetulla polymeerilla oli samanlainen moolimassajakautuma kuin tämän keksinnön ajossa 21 saadulla polymeerilla. Kuitenkin tässä tapauksessa näiden kahden huipun välinen ero oli havaittavampi, mikä merkitsi suurempaa eroa tuettujen polymeerien moolimassoissa.

Ajoissa 23 - 25 tuotettujen polymeerien moolimassajakautumat esiintyivät pääasiassa yhtenä huippuna; kuitenkin tämän keksinnön ajoissa 24 ja 25 tuotetut polymeerit osoittivat, että sillastamattoman metalloseenin vaikutus moolimassajakautuman alhaisen moolimassan päähän oli huomattavampi kuin tarkistusajoissa 23 tuotetulla polymeerilla.

Nämä tulokset osoittavat, että esillä olevan keksinnön seoskatalyyttiä voidaan käyttää polymeerien valmistukseen, joilla on laaja ominaisuuksien alue riippuen kulloinkin käytetyistä katalyytin suhteista, käytetyistä komonomeerimääristä ja käytetyistä vedyn määristä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polyolefiinin valmistamiseksi, jonka moolimassajakautuma, ts. suhde M_w/M_n on yli 3, jossa menetelmässä polymeroidaan olefiinia tai kopolymeroidaan vähintään kahta olefiinia sopivissa polymerointiolosuhteissa, edullisesti vedyn läsnäollessa katalyyttisysteemin läsnäollessa, joka on valmistettu yhdistämällä ainakin ensimmäistä ja toista metalloseenia, t u n n e t t u siitä, että

(i) mainittu ensimmäinen metalloseeni on sillastettu metalloseeni, joka sisältää fluorenyyliryhmän, ja mainittu toinen metalloseeni on sillastamaton metalloseeni, joka sisältää tai ei sisällä fluorenyyliradikaalia; ja

(ii) jos mainittua ensimmäistä metalloseenia käytettäisiin ainoana metalloseenina näissä samoissa olosuhteissa, se tuottaisi korkeamman moolimassan kuin mainittu toinen metalloseeni tuottaisi, jos sitä käytettäisiin ainoana metalloseenina näissä samoissa olosuhteissa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen metalloseeni on fluorenyyliryhmän sisältävä sillastettu metalloseeni, jolla on kaava $(Z)\text{-}R'\text{-}(Z')MeQ_k$, jossa

- R' on orgaaninen ryhmä, joka yhdistää ryhmiä Z ja Z', edullisesti hydrokarbyylialkyleeniradikaali, joka sisältää 1 - 10 hiiliatomia tai jossa R' on dihydrokarbyylisilyleeniradikaali, jossa kumpikin hydrokarbyylisubstituentti sisältää 1 - 10 hiiliatomia;

- Z on substituoitu tai substituoimaton fluorenyyliradikaali;

- Z' on substituoitu tai substituoimaton fluorenyyliradikaali, substitioitu tai substituoimaton indenyyliradikaali, substituoitu tai substituoimaton syklopentadienyyliradikaali,

oktahydrofluorenyyliradikaali tai tetrahydroindenyyliradikaali, mainittujen ryhmissä Z ja Z' olevien substituenttien ollessa valittu hydrokarbyyli- tai hydrokarbyylioksiradikaaleista, jotka sisältävät 1 - 10 hiiliatomia;

- Me on siirtymämetalli, joka on valittu metalleista Ti, Zr ja Hf;

- jokainen Q on valittu vetyatomista, 1 - 10 hiiliatomia sisältävistä alkyyliryhmistä, 1 - 10 hiiliatomia sisältävistä alkoksiryhmistä, 6 - 10 hiiliatomia sisältävistä aryyliryhmistä, 6 - 10 hiiliatomia sisältävistä aryylioksiryhmistä, 2 - 10 hiiliatomia sisältävistä alkenyyliryhmistä, 7 - 40 hiiliatomia sisältävistä aryylialkyyliryhmistä, 8 - 40 hiiliatomia sisältävistä alkyyliaryyliryhmistä ja halogeeniatomeista;

- k on riittävä luku metallin Me valenssien täyttämiseksi, ja että mainittu ensimmäinen ja toinen metalloseeni ovat sirkoniumia sisältäviä metalloseeneja, joista erityisesti mainittu ensimmäinen metalloseeni on valittu 1,2-bis-(fluorenyyli)etaanisirkoniumdikloridista, bis-(fluorenyyli)etaanisirkoniumdikloridista, bis-(fluorenyyli)-dimetyylisilyylisirkoniumdikloridista, bis-(fluroenyyli)-difenyylisilyylisirkoniumdikloridista, fluorenyyli-metyleenisyklopentadienyylisirkoniumdikloridista ja (indenyyli)-etyleeni(fluorenyyli)sirkoniumdikloridista ja mainittu toinen metalloseeni on valittu syklopentadienyyli-fluorenyylisirkoniumdikloridista, bis-(n-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloriedista, indenyylipentametyylisyklopentadienyylisirkoniumdikloridista, 9-metyylifluorenyylisyklopentadienyylisirkoniumdikloridista ja bis-(9-metyylifluorenyyli)sirkoniumdikloridista, ensimmäisenä metalloseenina olevan bis(fluorenyyli)etaanisrkoniumdikloridin ja toisena metalloseenina olevan bis-(n-butyylisyklopentadienyli)sirkoniumdikloridin yhdistelmän ollessa erityisen edullinen.

3. Kumman tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen metalloseeni on sellainen, jossa vain yksi atomi erottaa fluorenyyliryhmän sillastetun metalloseenin sillastetun ligandin toisesta syklopentadienyylityyppisestä ryhmästä.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen metalloseeni on sellainen, jolla vety aikaansaa pienemmän muutoksen polymeerin moolimassassa kuin mainitulla toisella metalloseenilla samoissa polymerointiolosuhteissa, ja että mainittu polymerointi suoritetaan vedyn läsnäollessa.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin toinen mainituista metalloseeneista on kerrostettu kiinteän aineen pinnalle, erityisesti alkyylialuminoksaanin kiinteän muodon pinnalle, joka on oleellisesti liukenematon polymerointiväliaineeseen polymerointiolosuhteissa.

6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyyttisysteemi valmistetaan tukemalla mainittu ensimmäinen metalloseeni alkyylialuminoksaanin kiinteän muodon pinnalle, joka on oleellisesti liukenematon polymerointiväliaineeseen polymerointiolosuhteissa ja yhdistämällä sitten tuettu metalloseeni mainittuun toiseen metalloseeniin, erityisesti siten, että mainittu alkyylialuminoksaanin kiinteä muoto on valmistettu saattamalla organoaluminoksaanin liuos kosketukseen organoboroksiinin kanssa olosuhteissa, jotka riittävät tuottamaan kiinteän aineen, joka soveltuu käytettäväksi metalloseenin kokatalyyttinä.

7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu toinen me-

talloseeni sisältää metalloseenia, joka on valittu niistä, jotka sisältävät 9-asyklisiä alkyylifluorenyyliryhmiä, joissa fluorenyyliryhmän asyklisissä alkyylisubstituenteissa on 1 - 6 hiiliatomia.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeroidaan vähintään yhtä olefiinia, jolla on kaava RCH = CHR, jossa molemmat ryhmät R voivat olla samoja tai eri ryhmiä ja ne on valittu vetyatomista ja 1 - 14 hiiliatomia sisältävistä alkyyliradikaaleista, tai jossa nämä kaksi ryhmää R yhdessä niitä yhdistävien atomien kanssa muodostavat renkaan, mainitun yhden homopolymerointiin tarkoitetun olefiinin ollessa edullisesti eteeni.

9. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteeniä kopolymeroidaan vähintään yhden alfa-olefiinin kanssa, joka sisältää 4 - 20 hiiliatomia, erityisesti hekseenin kanssa.

10. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan hiukkasmuotoisissa polymerointiolosuhteissa ja jatkuvatoimisessa silmukkareaktorissa.

11. Katalyyttisysteemi, joka soveltuu polyolefiinin valmistukseen, jonka moolimassajakautuma, ts. suhde M_w/M_n on yli 3, olefiinista tai olefiinien seoksesta, joka systeemi sisältää

(1) ainakin ensimmäistä ja toista metalloseenia, t u n n e t t u siitä, että

(i) mainittu ensimmäinen metalloseeni on sillastettu metalloseeni, joka sisältää fluorenyyliryhmän ja mainittu toinen metalloseeni on sillastamaton metalloseeni ja

(ii) jos mainittua ensimmäistä metalloseenina käytetään aino-

ana metalloseenissa, se aikaansaa korkeamman moolimassan kuin mainittu toinen metalloseeni aikaansaisi, jos sitä käytettäisiin ainoana metalloseenina samoissa polymerointiolosuhteissa, mainitun ensimmäisen ja toisen metalloseenin ollessa molempien edullisesti sirkoniumia sisältäviä metalloseeneja, ja

(2) sopivaa metalloseenien kokatalyyttiä.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen katalyyttisysteemi, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen metalloseeni on sellainen, jolla vety saa aikaan pienemmän muutoksen polymeerin moolimassassa kuin mainitulla toisella metalloseenilla samoissa polymerointiolosuhteissa.

13. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen katalyyttisysteemi, t u n n e t t u siitä, että mainittu katalyyttisysteemi on valmistettu tukemalla mainittu ensimmäinen metalloseeni alkyylialuminoksaanin kiinteän muodon pinnalle, joka on oleellisesti liukenematon polymerointiväliaineeseen polymerointiolosuhteissa ja yhdistämällä sitten tuettu metalloseeni mainittuun toiseen metalloseeniin erityisesti siten, että mainittu alkyylialuminoksaanin kiinteä muoto on valmistettu saattamalla organoaluminoksaanin liuos kosketukseen organoboroksiinin kanssa olosuhteissa, jotka riittävät tuottamaan kiinteän aineen, joka soveltuu käytettäväksi metalloseenin kokatalyyttinä.

14. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 11 - 13 mukainen katalyyttisysteemi, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen metalloseeni on fluorenyyliryhmän sisältävä sillastettu metalloseeni, jolla on kaava (Z)-R'-(Z')MeQ_k, jossa

- R on orgaaninen ryhmä, joka yhdistää ryhmät Z ja Z';

- Z on substituoitu tai substituoimaton fluorenyyliradikaali;

- Z' on subsituoitu tai substituoimaton fluorenyyliradikaali, substituoitu tai substituoimaton indenyyliradikaali, substituoitu tai substituoimaton syklopentadienyyliradikaali, oktahydrofluorenyyli- tai tetrahydroindenyyliradikaali, mainittujen ryhmissä Z ja Z' olevien substituenttien ollessa valittu hydrokarbyyli- tai hydrokarbyylioksiradikaaleista, jotka sisältävät 1 - 10 hiiliatomia;

- Me on siirtymämetalli, joka on valittu metalleista Ti, Zr ja Hf;

- jokainen Q on valittu vetyatomeista, 1 - 10 hiiliatomia sisältävistä alkyyliryhmistä, 1 - 10 hiiliatomia sisältävistä alkoksiryhmistä; 6 - 10 hiiliatomia sisältävistä aryyliryhmistä, 6 - 10 hiiliatomia sisältävistä aryylioksiryhmistä, 2 - 10 hiiliatomia sisältävistä alkenyyliryhmistä, 7 - 40 hiiliatomia sisältävistä aryylialkyyliryhmistä, 8 - 40 hiiliatomia sisältävistä alkyyliaryyliryhmistä ja halogeeniatomeista;

- k on luku, joka riittää täyttämään metallin Me valenssit ja

että mainittu ensimmäinen metalloseeni on edullisesti valittu 1,2-bis-(fluorenyyli)etaanisirkoniumdikloridista, bis-(fluorenyyli)(dimetyyli)silyylisirkoniumdikloridista, bis-(fluorenyyli)(difenyyli)silyylisirkoniumdikloridista, (fluorenyyli)-metyleeni-(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridista ja (indenyyli)-etyleeni-(fluorenyyli)sirkoniumdikloridista ja mainittu toinen metalloseeni on valittu (syklopentadienyyli)(fluorenyyli)sirkoniumdikloridista, bis-(n-butyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridista, (indenyyli)(pentametyylisyklopentadienyyli)sirkoniumdikloridista, (9-metyylifluorenyyli)(syklopentadienyyli)sirkoniumdikloridista ja bis-(9-metyylifluorenyyli)sirkoniumdikloridista.

15. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen metalloseeni valmistetaan esipolymeroimalla silloitettua, fluorenyyliryhmän sisältävää metalloseenia, jossa on polymeroinnin mahdollistavaa tyydyttämättömyyttä.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen metalloseeni valmistetaan esipolymeroimalla 5-(fluorenyyli)-5-(syklopentadienyyli)-1-hekseeni-zirkoniumdikloridia eteenin kanssa.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen metalloseeni on kiinteällä liukenemattomalla kantajalla.

18. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu toinen metalloseeni on kiinteällä organoalumoksaanilla, joka on valmistettu saattamalla organoalumoksaani kosketukseen organoboroksiinin kanssa.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toinen metalloseeni on bis(n-butyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi.

20. Patenttivaatimuksen 11 mukainen katalyyttisysteemi, t u n n e t t u siitä, että mainittu ensimmäinen metalloseeni on fluorenyyliryhmän sisältävä silloitettu metalloseeni, jossa silta muodostuu dihydrokarbyylisilyleeniryhmästä, jossa kukin hydrokarbyylisubstituentti sisältää 1 - 10 hiiliatomia.

21. Patenttivaatimuksen 11 mukainen katalyyttisysteemi, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen metalloseeni valmistetaan esipolymeroimalla 5-(fluorenyyli)-5-(syklopentadienyyli)-1-hekseeni-zirkoniumdikloridia eteenin kanssa.

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS **TUTKIMUSRAPORTTI**
Patentti- ja innovaatiolinja

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS IPC[7]
953456	C 08F 4/642, 10/00

TUTKITTU AINEISTO
Patenttivirastojen julkaisut **FI:**
C 08F 4/642
Muu aineisto

VIITEJULKAISUT

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
A	FI A 944480, C 08F 4/642	1 - 21
A	EP A2 516019, C 08F 4/642	**1 - 21**

*) **X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna**
Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este

Päiväys	Tutkija
26.8.2003	Hannu Salmi